

CH 585 247



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM



(51) Int. Cl.²: C 09 B 33/02
C 08 K 5/34
C 09 D 11/02
//
C 09 B 33/14

(19)

CH PATENTSCHRIFT A 5

(11)

585 247

c

- (21) Gesuchsnummer: 12191/73
(61) Zusatz zu:
(62) Teilgesuch von:
(22) Anmeldungsdatum: 24.8.1973, 19 h
(33) (32) (31) Priorität:

Patent erteilt: 15.1.1977

- (45) Patentschrift veröffentlicht: 28.2.1977

- (54) Titel: **Verfahren zur Herstellung schwer löslicher Disazoverbindungen**

- (73) Inhaber: Sandoz AG, Basel

- (74) Vertreter:

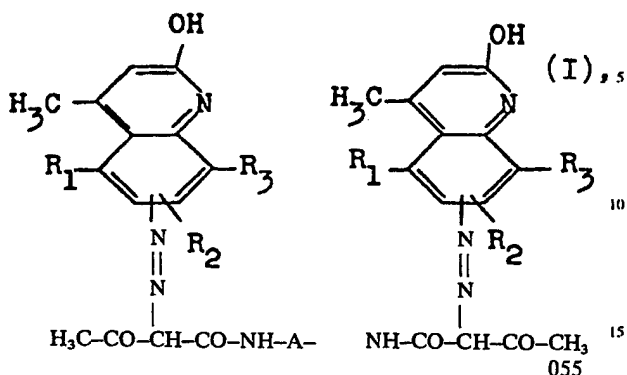
- (72) Erfinder: Max Aeberli, Riehen, Willy Forter, Allschwil, und
Jürgen Goldmann, Münchenstein

585 247

1

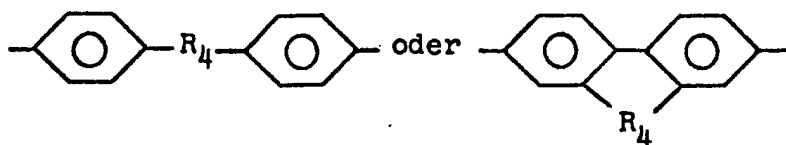
2

Es wurde gefunden, dass sich Disazoverbindungen der Formel I



worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylamino-carbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl, A einen gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Alkylrest, einen Cycloalkylen-, Phenylen- oder Naphthylen-rest oder einen Rest der Formel



und

R₄ ein Atom, bzw. eine Atomgruppe der Formel -O-, -S-, -CH₂-, -NH-, -CO-, -NHCO-, -NHCONH- oder -SO₂- bedeuten, wobei die aromatischen Kerne der Reste A Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy als Substituenten tragen können,

hervorragend als Pigmente, insbesondere zum Färben von Kunststoffmassen eignen.

Als Alkyl, Alkylen (und Alkoxy) werden hier insbesondere Reste mit 1 bis 8, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome bezeichnet, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sind. Bevorzugte cyclische Alkylreste sind Cyclohexyl und Methylcyclohexyl.

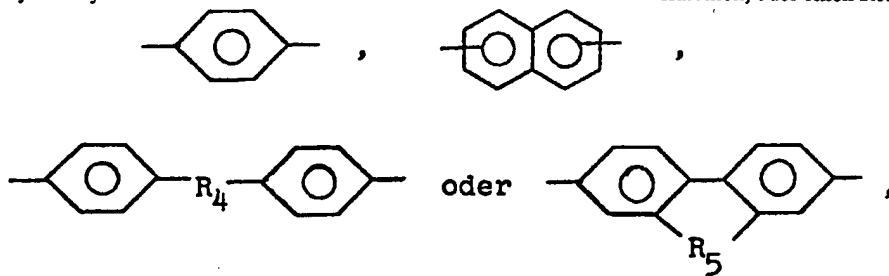
Bedeutet A einen durch ein Heteroatom unterbrochenen Alkylrest, so ist als Heteroatom z. B. ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Iminogruppe zu verstehen.

Vorzugsweise bedeuten höchstens zwei der Substituenten R₁ bis R₃ nicht Wasserstoff.

In bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeuten

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl, wobei alle Alkyl- und Alkoxygruppen 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten,

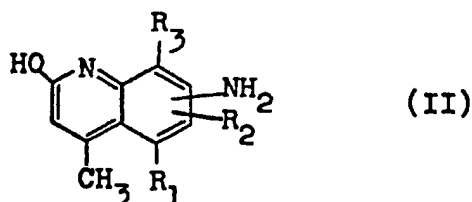
A einen Alkyl- oder Cycloalkylenrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einen Rest der Formel



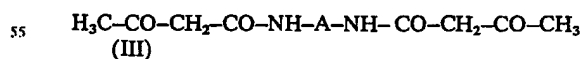
R₄ ein Atom, bzw. eine Atomgruppe der Formel -O-, -S-, -CH₂-, -NH-, -CO- oder -SO₂- und

R₅ -SO₂-, -NH-, -O- oder -S-, wobei die aromatischen Kerne der Reste A Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy als Substituenten tragen können.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man zwei Mol eines Amins der Formel II



diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit 1 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

Diazotieren und Kuppeln wird gemäß allgemein bekannten Verfahren durchgeführt; z. B. erfolgt die Kupplung bei Temperaturen zwischen -5° und +40° C, insbesondere zwischen 0° und 5° C, in schwach saurem Medium, vorzugsweise zwischen pH 4 und 6.

Die so hergestellten Verbindungen sind, insbesondere nach der bei Pigmentfarbstoffen üblichen Konditionierung, z. B. zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder

3

wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder) geeignet. Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Witterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, insbesondere SO_2 - und Alkalibeständigkeit, ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittlechtheit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z. B. Flockulationsechtheit, Kristallisierbarkeit, Dispergierbarkeit und Deckkraft aus.

Durch eine Nachbehandlung der Rohpigmente in organischen Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen, z. B. $110^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ können die Pigmenteigenschaften oft weiter verbessert werden. Als organische Lösungsmittel (in denen die Pigmente selbst aber nicht gelöst werden) kommen z. B. Chlorbenzol (Gemisch), Nitrobenzol, Dimethylformamid, Eisessig, Äthylenglykol oder Chinolin in Betracht.

Im folgenden Beispiel bedeuten die Teile, falls nichts anderes erwähnt, Gewichtsteile und die Procente Gewichtsprocente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

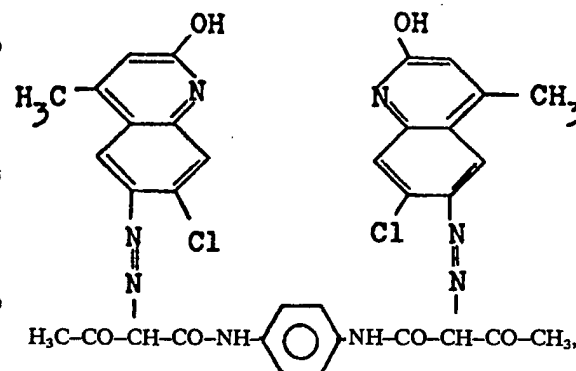
Beispiel 1

19,45 Teile 6-Amino-7-chlor-2-hydroxy-4-methylchinolin werden eine Stunde in 80 Teilen 5n Salzsäure gerührt, dann werden dem Gemisch 100 Teile Eis und 26 Volumteile 4n wässriger Natriumnitritlösung zugefügt. Man rührt eine weitere Stunde, versetzt mit einer geringen Menge Amidosulfonsäure, filtriert, stellt die Lösung mit Eiswasser auf 400 Volumteile und versetzt sie mit 100 Volumteilen 50-prozentiger, wässriger Natriumacetatlösung, wodurch sich ein pH von 4,5 einstellt. Zur Kupplung löst man 13,8 Teile 1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-

4

585 247

benzol in 100 Teilen Wasser und 20 Volumteilen 30-prozentiger Natronlauge und lässt diese Lösung langsam, unter gutem Rühren, unter Niveau in die Diazoniumsalzlösung einfließen, wobei eine grünstichig-gelbe Farbstoffsuspension entsteht. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, zwei Stunden bei $40^\circ\text{--}50^\circ$ und eine Stunde bei 80° , filtriert ab, wäscht mit Wasser salzfrei und trocknet den Rückstand bei ca. 65° im Vakuum. Man erhält so das Pigment der Formel



das Kunststoffe in grünstichig-gelben Tönen färbt.

Zur Verbesserung der Echtheiten und der applikatorischen Eigenschaften, insbesondere des rheologischen Verhaltens und der Dispergierbarkeit werden 20 Teile des obigen Pigments 1 Stunde bei 140° in 100 Teilen Dimethylformamid gerührt, anschliessend abfiltriert, mit 50 Teilen Dimethylformamid, dann mit 50 Teilen Äthanol und schliesslich mit 50 Teilen Wasser gewaschen, getrocknet und auf übliche Weise gemahlen.

In der folgenden Tabelle sind weitere diazotierbare Amine und Kupplungskomponenten angegeben, die gemäss dem vorhergehenden Beispiel zu wertvollen Pigmenten umgesetzt werden können.

Nr.	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Nuance
2	6-Amino-7-chlor-2-hydroxy-4-methylchinolin	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dichlorbenzol	gelb
3	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dimethylbenzol	gelb
4	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dimethoxybenzol	orange
5	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-diäthoxybenzol	orange
6	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2-methyl-5-chlorbenzol	gelb
7	do.	1,5-Bis-(acetoacetyl-amino)-naphthalin	gelb
8	6-Amino-5-chlor-2-hydroxy-4-methylchinolin	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-benzol	gelb
9	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dichlorbenzol	gelb
10	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-diäthoxybenzol	orange
11	7-Amino-8-chlor-2-hydroxy-4-methylchinolin	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-benzol	gelb
12	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dichlorbenzol	gelb
13	7-Amino-6-chlor-2-hydroxy-4-methylchinolin	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-benzol	gelb
14	do.	1,4-Bis-(acetoacetyl-amino)-2,5-dichlorbenzol	gelb

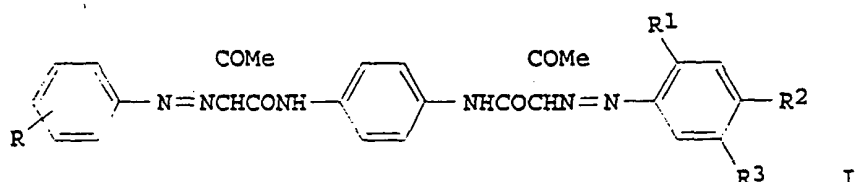
Anwendungsbeispiel

Zu einer Basismischung aus
63 Teilen Polyvinylchlorid-Emulsion,
32 Teilen Dioctylphthalat,
3 Teilen handelsüblichem Epoxyweichmacher,
1,5 Teilen Stabilisator (Barium-Cadmium-Komplex,
ebenfalls handelsüblich) und
0,5 Teilen eines Chelators (handelsüblich)

werden 0,5 Teile des Pigments gemäss Beispiel 1 und 5 Teile Titandioxidpigment gegeben und innig miteinander vermischt. Die Mischung wird in einem auf 160° geheizten Mischwalzwerk mit Friktionsrollen (die eine Walze mit 20, die andere mit 25 Umdrehungen in der Minute) zur besseren Pigmentverteilung während 8 Minuten gewalzt und hierauf die erhaltene Folie von 0,3 mm, die eine grünstichig-gelbe Nuance aufweist, abgezogen. Die Färbung ist sehr gut licht- und migrationsrecht, sowie hitzebeständig.

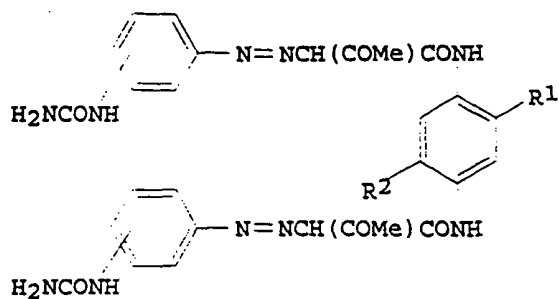
mixt. of 100 mL 2-ethylhexanoic acid (I) [149-57-5], 16.8 g p-nitro-o-anisidine [97-52-9], 22.0 g acetoacet-o-anisidide [92-15-9], and 400 g glass beads was stirred at 600 rpm, 7.08 g dry NaNO₂ added during 5 min. with continuous stirring, 50 mL I added to reduce the viscosity, and the mixt. stirred and then added to 90 g concd. NH₄OH in 1L H₂O. The suspension was stirred and adjusted to pH 8.5-9 with NH₄OH to give C.I. Pigment Yellow 74 [6358-31-2] in 91.7-98.4% yield. I was recovered (96.5%) from the aq. phase obtained during isolation of the pigment.

L2 ANSWER 13 OF 29 HCAPLUS COPYRIGHT 1998 ACS
 AN 1982:70431 HCAPLUS
 DN 96:70431
 TI Yellow disazo pigments
 IN Pribil, Vlastimil; Chlost, Milan; Jakl, Jaroslav; Lustig, Jiri; Sakar, Lubomir; Kasal, Jaroslav
 PA Czech.
 SO Czech., 3 pp.
 CODEN: CZXXA9
 PI CS 188727 B 810715 - No Eng
 AI CS 77-3368 770706
 DT Patent
 LA Czech
 GI



AB I (R = 4-H₂NCONH, R₁ = R₂ = R₃ = Cl) [80604-98-4] and I(R = 3-H₂NCONH, R₁ = Me, R₂ = SO₂NHMe, R₃ = MeO) [80604-97-3], prepd. by coupling 1,4-bis(acetoacetamido)benzene [24731-73-5] with the appropriate diazotized anilines, are yellow pigments resistant to org. solvents, heat, and migration in plastics.

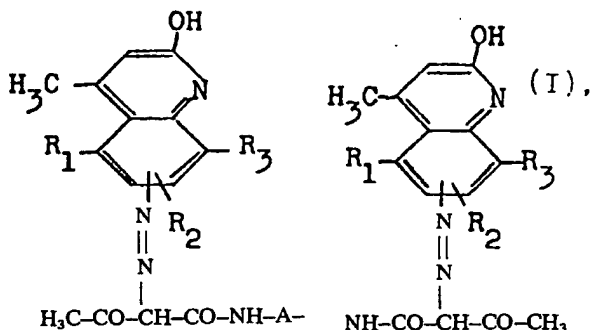
L2 ANSWER 14 OF 29 HCAPLUS COPYRIGHT 1998 ACS
 AN 1982:53805 HCAPLUS
 DN 96:53805
 TI Yellow disazo pigments
 IN Pribil, Vlastimil; Chlost, Milan; Jakl, Jaroslav; Lustig, Jiri;
 Sakar, Lubomir; Kasal, Jaroslav
 PA Czech.
 SO Czech., 2 pp.
 CODEN: CZXXA9
 PI CS 185798 B 781031 - *no Eng*
 AI CS 77-3254 770518
 DT Patent
 LA Czech
 GI



AB Yellow diazo pigments (I; R1, R2 = H, Me, or Cl), useful in plastics, are manuf. by coupling diazotized 3-(4)-aminophenylurea with 1,4-bis(acetoacetamido)benzene (II) or its ring-substituted derivs. at pH 11. Thus, 15.1 g 4-aminophenylurea was diazotized and coupled with 14.4 g II in the presence of a nonionic ethylene oxide-based surfactant at pH 11 \pm 0.5 and 20-25.degree. to give a product, which was acidified to pH 4.5 and heated at 90-95.degree. to give 27.5 g yellow pigment.

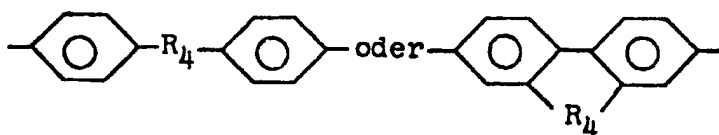
PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung schwer löslicher Disazoverbindungen der Formel I



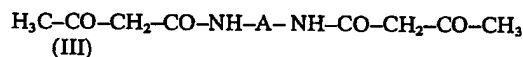
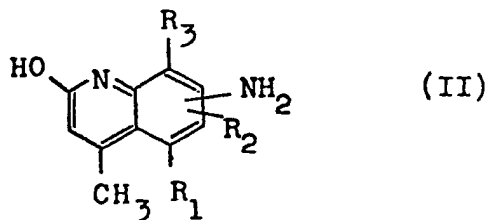
worin

- 10 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylamino-carbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl, A einen gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen
- 15 Alkylrest, einen Cycloalkyl-, Phenyl- oder Naphthylrest oder einen Rest der Formel



und

R_4 ein Atom, bzw. eine Atomgruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-CO-$, $-NHCO-$, $-NHCONH-$ oder $-SO_2-$ bedeuten, wobei die aromatischen Kerne der Reste A Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy als Substituenten tragen können, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei Mol eines Amins der Formel II



30 kuppelt.

II. Verwendung der Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch I, zum Färben von Kunststoffmassen und als färbender Bestandteil in Drucktinten.

III. Die Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem

35 Verfahren gemäss Patentanspruch I.

UNTERANSPRUCH

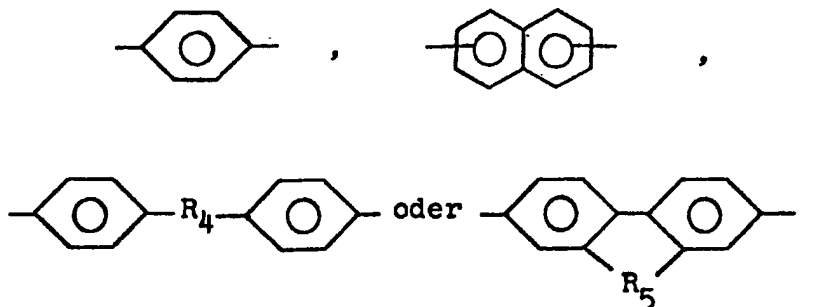
Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln II und III einsetzt, in denen

40 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl, wobei alle Alkyl- und

45 Alkoxygruppen 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten,

A einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einen Rest der Formel

diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit 1 Mol einer Verbindung der Formel III



R_4 ein Atom, bzw. eine Atomgruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-CO-$ oder $-SO_2-$ und

R_5-SO_2- , $-NH-$, $-O-$ oder S bedeuten, wobei die aromatischen Kerne der Reste A Chlor, Brom, Methyl, oder Methoxy als Substituenten tragen können.

65